

JP 11-043669 A

(11)Publication number : 11-043669 (51)Int.Cl. C09K 11/00
 (43)Date of publication of application : 16.02.1999
 (21)Application number : 09-203008 (71)Applicant :TOSHIBA CORP
 (22)Date of filing : 29.07.1997 (72)Inventor : OKUMURA YOSHIKAZU
 MATSUDA NAOHISA
 TAMAYA MASAOKI
 ARUBESAARU KEIKO

(54) PHOSPHOR AND DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phosphor having a small particle diameter and high luminance by forming one having a mean particle diameter in a specified range and an average ionicity, defined from electronegativity, above a specified percentage.

SOLUTION: This phosphor has a mean particle diameter of 0.1-1 [μ m] and an average ionicity, defined from electronegativity, of at least 80%. To be concrete, it comprises a fluoride phosphor having a chemical composition represented by any one of $\text{LnF}_3\text{:R}_1$, $\text{MF}_2\text{:R}_2$, $\text{AMF}_3\text{:R}_2$ and $\text{ALnF}_4\text{:R}_1$ (wherein Ln is La, Gd, Y or Lu; M is Mg, Ca, Sr or Ba; A is Li, Na, K or Rb; R1 is Ce, Pr, Gd, Tb, Dy or Eu; and R2 is Eu or Mn). A phosphor having a mean particle diameter of 0.1-1 [μ m] and a chemical composition represented by LnOX: R_3 (wherein R3 is Ce, Pr, Gd, Tb, Dy or Eu; and X is F, Cl or Br) can also be used for the same purpose.

Disclaimer

This is a machine translation performed by INPIT (<http://www.ipdl.inpit.go.jp>) and received and compiled with PatBot (<http://www.patbot.de>). PatBot can't make any guarantees that this translation is received and displayed completely!

Notices from INPIT

Copyright (C) JPO, INPIT

The JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A fluorescent substance, wherein an average of ionicity which has an average particle size of 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer, and is defined from electronegativity is not less than 80%.

[Claim 2] Have an average particle size of 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer, and Following composition formula $\text{LnF}_3\text{:R}_1$, $\text{MF}_2\text{:R}_2$, $\text{AMF}_3\text{:R}_2$, and $\text{ALnF}_4\text{:R}_1$ (the inside of a formula, and Ln -- La --) [Gd and] At least one sort of elements chosen from Y and Lu are shown, and M Mg, Ca, Sr, and at least one sort of elements chosen from Ba are shown, and A Li, At least one sort of elements chosen from Na, K, and Rb are shown, and R1 Ce, At least one sort of elements chosen from Pr, Gd, Tb, Dy, and Eu are shown, and R2 shows at least one sort of elements chosen from Eu and Mn. A fluorescent substance consisting of fluoride which has the chemical composition shown in any one.

[Claim 3] It has an average particle size of 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer, and is empirical formula $\text{LnOX}\text{:R}_3$ (among a formula). Ln shows at least one sort of elements chosen from La, Gd, Y, and Lu, X shows at least one sort of elements chosen from F, Cl, and Br, and R3 shows at least one sort of elements chosen from Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, and Eu. A fluorescent substance having the shown chemical composition.

[Claim 4] A display possessing a fluorescent screen which contains a fluorescent substance of a statement in any 1 paragraph of claims 1-3.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a fluorescent substance and a display, and particle diameter is especially related with a small fluorescent substance with good luminous efficiency, and the display using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In displays (respectively henceforth CRT, PDP, and FED), such as a CRT display, an ultraviolet excitation type monotonous display, and an electron-beam-pumping type monotonous display, the fluorescent substance which has the particle diameter of several micrometers - about about ten micrometers is used from the former. However, the demand to a high definition display is increasing in recent years, and granule child-ization of the fluorescent substance is called for.

[0003] For example, in CRT, it is known by making thickness of a fluorescent screen thin that dispersion to the field inboard of luminescence will be reduced and high resolution can be obtained. Since a part of electron beam runs through a fluorescent screen, it cannot make a fluorescent substance emit light efficiently, when the thickness of this fluorescent substance film makes the number of laminations of a fluorescent substance less than three layers although it is possible to decrease by making small the particle diameter of to reduce the number of laminations of a fluorescent substance or a fluorescent substance particle. Therefore, in order to acquire high resolution and high luminous efficiency, granule child-ization of a fluorescent substance is needed.

[0004] Such a demand is the same also in PDP. Granule child-ization of the fluorescent substance is needed for the reason followed on the reduction of the size of a cell other than the reason in CRT in PDP. That is, PDP is asked for efficient-izing and high resolution-ization.

To reduce the size of a cell is needed for high-resolution-izing. However, to the size of a cell, when the conventional fluorescent substance is used in PDP which reduced the size of the cell, since the particle diameter of a fluorescent substance is too large, sufficient discharge space cannot be secured. Therefore, granule child-ization of the fluorescent substance is called for.

[0005]The fluorescent substance formed into the granule child also in FED is called for. FED is usually driven with the accelerating voltage of about 5 kV or less. The accelerating voltage of this FED is a very low value compared with the accelerating voltage of CRT which also amounts to tens of kV. Therefore, if the optimum value of the coating weight of the fluorescent screen in FED is converted into a 1 mg/cm² grade and thickness, it will become low compared with about 2 micrometers and it of CRT. Therefore, in the conventional fluorescent substance with the particle diameter of greater than 2 micrometers, since particle diameter is too large, the fluorescent screen which has the optimal coating weight cannot be formed.

[0006]As CRT was explained, when decreasing the number of laminations of a fluorescent substance, there is a possibility that an electron beam may run through a fluorescent screen. In FED, although accelerating voltage is low compared with CRT, it is necessary to laminate a two-layer fluorescent substance at least. Therefore, in FED, fluorescent substance of about 1 micrometer or less is needed for particle diameter.

[0007]As explained above, granule child-ization of the fluorescent substance is called for in displays, such as CRT, PDP, and FED. However, when the fluorescent substance used with these displays is formed into a granule child, the problem shown below is produced.

[0008]The fluorescent substance which uses ZnS as a parent with these displays conventionally, for example, Many high things of insulator nature were used like the high thing of semiconductor nature, or Y₂O₃:Eu like the fluorescent substance which has the presentation of Y₂O₂S:Tb, Y₂O₂S:Eu, etc. However, when many of these fluorescent substances are formed into a granule child, luminous efficiency will fall dramatically.

[0009]For example, T.Yanagisawa and others is indicating the relation of the particle diameter and granular material luminosity in a self-non-** type ZnS fluorescent substance by ITEJ Technical Report, Rd754, Vol.7, and No.30 (1983). In it, when a self-non-** type ZnS fluorescent substance is made to emit light with the accelerating voltage of 10 kV, it is indicated by the fluorescent substance whose particle diameter is 2 micrometers that only the granular material luminosity below half of a fluorescent substance whose particle diameter is 6 micrometers can be obtained. Thus, when many of fluorescent substances used with displays, such as CRT, PDP, and FED, are conventionally formed into a granule child, luminosity will fall dramatically.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made in order to solve the above-mentioned problem, and it is a thing. the purpose -- and the fluorescent substance which has high luminosity and sufficient luminosity -- and -- high -- it is providing the display in which a detailed display is possible.

[0011]

[Means for Solving the Problem]This invention has an average particle size of 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer, and provides a fluorescent substance, wherein an average of ionicity defined from electronegativity is not less than 80%. Have this invention and an average particle size of 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer Following composition formula LnF₃:R₁, MF₂: R₂, AMF₃:R₂, and ALnF₄:R₁ (the inside of a formula, and Ln -- La --) [Gd and] At least one sort of elements chosen from Y and Lu are shown, and M Mg, Ca, Sr, and at least one sort of elements chosen from Ba are shown, and A Li, At least one sort of elements chosen from Na, K, and Rb are shown, and R₁ Ce, At least one sort of elements

chosen from Pr, Gd, Tb, Dy, and Eu are shown, and R2 shows at least one sort of elements chosen from Eu and Mn. A fluorescent substance consisting of fluoride which has the chemical composition shown in any one is provided.

[0012] This invention has an average particle size of 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer, and is empirical formula $\text{LnOX}:\text{R3}$ (among a formula). Ln shows at least one sort of elements chosen from La, Gd, Y, and Lu, X shows at least one sort of elements chosen from F, Cl, and Br, and R3 shows at least one sort of elements chosen from Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, and Eu. A fluorescent substance having the shown chemical composition is provided. This invention provides a display possessing a fluorescent screen containing the above-mentioned fluorescent substance.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained more to details. The ionicity of the fluorescent substance concerning a 1st embodiment of this invention is not less than 80%. It is a fluoride fluorescent substance which specifically has the chemical composition shown in either empirical formula $\text{LnF3}:\text{R1}$, $\text{MF2}:\text{R2}$, $\text{AMF3}:\text{R2}$ and $\text{ALnF4}:\text{R1}$. In these empirical formulas, Ln shows at least one sort of elements chosen from La, Gd, Y, and Lu, M shows Mg, Ca, Sr, and at least one sort of elements chosen from Ba, and A shows at least one sort of elements chosen from Li, Na, and K and Rb. Ln, M, and A may be independent elements, respectively, and may also contain two or more sorts of elements.

[0014] In the above-mentioned empirical formula, R1 shows at least one sort of elements chosen from Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, and Eu, and R2 shows at least one sort of elements chosen from Eu and Mn. R1 and R2 may be independent elements, respectively, and may also contain two or more sorts of elements. As for R1 and R2, it is usually preferred to be contained in a fluorescent substance particle 0.01 % of the weight - 10% of the weight, respectively. Since the concentration of a luminescence center is [less than 0.01% of the weight of case] insufficient, also when sufficient luminosity cannot be obtained but it exceeds 10 % of the weight, since concentration quenching arises, sufficient luminosity cannot be obtained.

[0015] In this fluoride fluorescent substance, although there is no restriction in particular in the combination of these elements, it is preferred to use Li and Na as A, using Ca and Ba as M, using Gd and Y as Ln. It is preferred to use Eu, Tb, and Pr as R1, and it is preferred to use Mn as R2. Even when these elements are used, and particle diameter is made smaller, comparatively high luminosity can be obtained. By making the presentation of this fluoride fluorescent substance into the chemical composition shown in empirical formula $\text{YF3}:\text{Eu}$, $\text{BaF2}:\text{Mn}$, $\text{LiGdF4}:\text{Eu}$, $\text{LiBaF3}:\text{Mn}$, etc., even when particle diameter is made smaller, high luminosity can be obtained.

[0016] The average particle sizes of the above-mentioned fluoride fluorescent substance are 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer. As for this value, it is more preferred that they are 0.3 micrometer thru/or 0.7 micrometer. A precise fluorescent screen can be formed maintaining high luminous efficiency, when an average particle size is within the limits of this.

[0017] Next, the fluorescent substance concerning a 2nd embodiment of this invention is explained. The fluorescent substance concerning a 2nd embodiment of this invention is a fluorescent substance which has the chemical composition shown in empirical formula $\text{LnOX}:\text{R3}$. In this empirical formula, Ln shows at least one sort of elements chosen from La, Gd, Y, and Lu, X shows at least one sort of elements chosen from F, Cl, and Br, and R3 shows at least one sort of elements chosen from Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, and Eu. Ln, X, and R3 may be independent elements, respectively, and may also contain two or more elements.

[0018] As for R3, it is usually preferred to be contained in a fluorescent substance particle 0.01 % of the weight - 10% of the weight. Since the concentration of a luminescence center is [less than 0.01% of the weight of case] insufficient, also when sufficient luminosity cannot be obtained but it exceeds 10 % of the weight, since concentration quenching arises, sufficient luminosity

cannot be obtained.

[0019]In the fluorescent substance concerning a 2nd embodiment of this invention, although there is no restriction in particular in the combination of these elements, it is preferred to use Tb, Eu, and Pr as R3, using Cl as X, using La and Gd as Ln. Even when these elements are used, and particle diameter is made smaller, comparatively high luminosity can be obtained. By making the presentation of this fluoride fluorescent substance into the chemical composition shown in empirical formula LaOCl:Tb , LaOBr:Tb , etc., even when particle diameter is made smaller, high luminosity can be obtained.

[0020]The average particle sizes of the fluorescent substance concerning a 2nd embodiment of the above are 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer. As for this value, it is more preferred that they are 0.3 micrometer thru/or 0.7 micrometer. A precise fluorescent screen can be formed maintaining high luminous efficiency, when an average particle size is within the limits of this. All the particle diameter explained above is based on a Blaine method.

[0021]Hereafter, the principle of this invention is explained. The relation between the particle diameter of a fluorescent substance, and luminosity besides the above-mentioned T.Yanagisawa's and others indication T.Welker and others by Extended Abstract of ECS Meeting and No.652 (1991). It is the grade currently indicated and the factor of the brightness lowering by the formation of a granule child was not understood that luminosity falls, so that the Y2O3:Eu fluorescent substance made particle diameter small in the range with a particle diameter of 1 micrometer - 5 micrometers.

[0022]This invention persons built the model shown below, estimated luminous efficiency, and when particle diameter was changed variously and comparison with the actual measurement of luminous efficiency was performed, even if the granule child was formed, they found out the physical properties common to the fluorescent substance in which high luminosity is maintained.

[0023]The outline of the luminescence mechanism of a fluorescent substance is shown in drawing 4. The fluorescent substance particle 45 shown in drawing 4 has the particle diameter R. As excitation light, if this fluorescent substance particle 45 is irradiated with the electron beam 46 of penetration depth x, for example, an e-h pair will be formed in it in the position of depth x from the surface of the fluorescent substance particle 45. This e-h pair moves in the inside of the fluorescent substance particle 45, and reaches dopant ion which is luminescence centers, such as Eu, Pr, and Tb, and luminescence arises by producing the electron transition of a luminescence center.

[0024]Here, supposing an e-h pair makes r_{diff} the distance which even dopant ion reaches, i.e., e-h pair diffusion length, and an e-h pair spreads in concentric circle shape in an omnidirection, light emitting luminance is proportional to the volume of the field with which the ball and the fluorescent substance particle 45 of radius r_{diff} lap. therefore, the luminosity at the time of irradiating the fluorescent substance particle 45 whole with the electron beam 46 from one way -- the above -- a pile -- it is proportional to the value (it is considered as V_1) which integrated with the volume of the field about the whole irradiated plane of the fluorescent substance particle 45.

[0025]At this time, at the end vertical to the direction of radiation of the electron beam 46 of the fluorescent substance particle 45, since thickness is thinner than penetration depth x, the electron beam 46 will run. However, since two or more fluorescent substance layers are laminated, the electron beam 46 through which it ran in this way invades into a lower layer fluorescent substance, and a fluorescent screen makes the fluorescent substance usually emit light. Therefore, it is not necessary to remove contribution of the end of the fluorescent substance particle 45 from an above-mentioned integral value.

[0026]Next, integration same about the case where this fluorescent substance particle is irradiated with the electron beam of the path R is performed supposing the bulk fluorescent substance particle which has an infinite size. Thus, the luminous efficiency η of the fluorescent substance particle 45 can be

acquired by making the integral value about the obtained bulk fluorescent substance particle into V2, and breaking V1 by V2.

[0027]Based on the above-mentioned model, the relation between the particle diameter of a fluorescent substance particle and luminous efficiency was calculated. The result is made into a graph and shown in drawing 5. In this graph, a horizontal axis shows the particle diameter R (micrometer), and the vertical axis shows the luminous efficiency η . The curves 51, 52, and 53, respectively The fluorescent substance of a ZnS system (rdiff=0.5micrometer), The data about the fluorescent substance (rdiff=0.2micrometer) of a Y2O2S system and the fluorescent substance (rdiff=0.1micrometer) of a Y2O3 system is shown.

[0028]In order to investigate the validity of this model, when comparison with the calculated value which measured particle diameter and luminous efficiency about these fluorescent substances, and was acquired from the model was performed, it was checked that it is very well in agreement. Therefore, when a fluorescent substance particle is formed into a granule child so that clearly from this graph, high luminous efficiency is acquired in a fluorescent substance with small rdiff.

[0029]It became clear that above-mentioned e-h pair diffusion length rdiff had ionicity and very high correlativity. Here, according to the definition of polling, the ionicity of the compound which comprises the element A and the element B is following formula ionicity = $1 - \exp \{ -(\chi_A - \chi_B)^2 / 4 \}$, for example, when electronegativity of χ_A and B is made into χ_B for the electronegativity of A.

It is come out and expressed. This invention persons investigated ionicity about conventional various fluorescent substances. The result is shown in the following table 1.

[0030]

[Table 1]

表 1

蛍光体の組成	イオン性(%)
ZnS系	18
Y ₂ O ₃ :Eu	73
Y ₂ O ₂ S:Eu	54
BaFCl:Eu	79

[0031]The ionicity of the fluorescent substance which consists of three or more sorts of elements in the above-mentioned table 1 is the average value of the ionicity of each combination. When the relation between particle diameter and luminosity was investigated about these fluorescent substances, even if the fluorescent substance which has not less than 70% of ionicity was formed into the granule child, it became clear that high luminosity is maintained. That is, even if a granule child is formed by choosing the element which constitutes a fluorescent substance so that ionicity may be not less than 70%, it becomes possible to design the fluorescent substance in which high luminosity is maintained. Based on above-mentioned knowledge, the fluorescent substance shown in the following table 2 was designed, and it investigated about the relation between particle diameter and luminosity so that ionicity might be not less than 70%.

[0032]

[Table 2]

表 2

蛍光体の組成	イオン性(%)
YF ₃ :Pr	86
CaF ₂ :Eu	89
LiMgF ₃ :Mn	88
LiGdF ₄ :Pr	88
LaOCl:Tb	70

[0033]As a result, even if all the fluorescent substances were formed into the granule child, high luminosity was maintained, and when especially ionicity was [particle diameter] 0.5 micrometer in not less than 80% of fluorescent substance, not less than 80% of value in case particle diameter is 6 micrometers was obtained. Therefore, when a fluorescent substance is formed into a granule child, when ionicity is not less than 70%, a high luminosity maintenance factor is obtained, and a high luminosity maintenance factor is obtained by the case where it is not less than 80%.

[0034]The fluorescent substance concerning 1st and 2nd embodiments of this invention explained above is manufactured by the calcinating method or radio-frequency-heat plasma process. In the manufacture using the calcinating method, first, a raw material compound is mechanically mixed with a ball mill etc., and the mixture which each distributed uniformly is formed. Next, this mixture is fed into a crucible and it manufactures under atmosphere, such as N₂, H₂/N₂, and H₂/Ar and the atmosphere, with an electric furnace etc. by calcinating at the temperature of 900 °C - about 1200 °C for 30 minutes - about 3 hours. Or it can also manufacture by forming the coprecipitation used as a raw material and calcinating this at the temperature of 900 °C - about 1000 °C for 10 minutes - about 1 hour instead of forming an above-mentioned mixture.

[0035]When it manufactures by the above-mentioned calcinating method, the particles obtained are infinite forms, such as polyhedron shape. The particles obtained become spherical when the fluorescent substance of this invention is manufactured by a radio-frequency-heat plasma process to it. If such a spherical fluorescent substance is used, it will become possible to form the high fluorescent screen of pack density. Below, a radio-frequency-heat plasma process is explained.

[0036]In a radio-frequency-heat plasma process, the fluorescent substance manufactured by the conventional calcinating method etc. as a raw material is used. Melting treatment of this raw material phosphor powder is carried out in radio-frequency-heat plasma, and a spherical fluorescent substance is manufactured by quenching this. At this time, a real ball-like fluorescent substance can be obtained by controlling the power of radio-frequency-heat plasma within the limits of 5 kW - 20 kW of input power to 4 MHz - 30 MHz, and a plate.

[0037]That whose particle diameter of primary particles is 3 micrometers - 5 micrometers can be used for an above-mentioned raw material fluorescent substance. When such a raw material fluorescent substance is used, the particle diameter of the fluorescent substance particle after thermal plasma processing needs to be reduced compared with processing before. Therefore, it is desirable to collect only melting and the fluorescent substances which made it evaporate, reduced particle diameter and were formed into the granule child by a filter part for some raw material fluorescent substances by thermal plasma.

[0038]As a raw material fluorescent substance, the fluorescent substance whose particle diameter of primary particles is 3 micrometers - 5 micrometers can be beforehand fed into a poly pot etc., and what was milled with the ball mill etc. for 5 to 30 hours can be used. When thermal plasma processing is carried out using such a raw material fluorescent substance, since most fluorescent substances after processing are altogether formed into the granule child, not

only a filter part but a cyclone part can collect them.

[0039]As for the spherical fluorescent substance manufactured by doing in this way, it is preferred that the ratio of a major axis and a minor axis is in the range of 1 thru/or 1.5, and it is more preferred that it is in the range of 1 thru/or 1.2. When the ratio of a major axis and a minor axis is in a mentioned range, the high fluorescent screen of pack density can be formed.

[0040]Next, the display of this invention is explained. The displays of this invention are displays which contain the above-mentioned fluorescent substance in a fluorescent screen, such as CRT, PDP, and FED. Here, containing the above-mentioned fluorescent substance in a fluorescent screen is containing the above-mentioned fluorescent substance as at least one ingredient in a fluorescent substance film, and the conventional fluorescent substances other than the above-mentioned fluorescent substance may be contained. When a fluorescent screen comprises two or more color regions, the fluorescent substance of this invention contains in any one of the color regions of these, and other color regions may comprise a conventional fluorescent substance.

[0041]However, as for the fluorescent substance of this invention, being used for all the color regions is preferred. As for the fluorescent substance of this invention, it is preferred to contain 10% of the weight or more in a fluorescent substance film, and it is more preferred to contain 50% of the weight or more. When the fluorescent substance of this invention is in a mentioned range, resolution and luminous efficiency can be raised good.

[0042]Hereafter, CRT of this invention is explained. Drawing 1 is a schematic diagram showing CRT of this invention. In this figure, CRT10 comprises the neck part 11 and panel part 12 grade which consist of glass, and the fluorescent substance of this invention is used for the fluorescent screen 13 provided in the wall of the panel part 12. The display in this CRT10 emits an electron beam by the heater 14, the cathode 15, and the control grid 16 which were provided in the end of the neck part 11. The main lens 17 is passed, an electron beam is polarized with the polarization yoke 18 and the polarizing plate 19, and it is carried out by irradiating the fluorescent screen 13.

[0043]In CRT10 constituted as mentioned above, since the fluorescent substance of this invention is used, a fluorescent screen is formed thinly and precisely. Therefore, according to the above-mentioned CRT10, high resolution and high luminous efficiency can be acquired simultaneously.

[0044]The member used by general CRT can be used for the member which constitutes above-mentioned CRT10 except for a fluorescent substance. The fluorescent screen 13 is formed using a natural sedimentation method, the sedimentation method which used water glass, or the method by the spin coat to the panel of the phosphor slurry containing a photo-setting resin. As for the coating weight of this fluorescent screen 13, it is preferred that they are 1 mg/cm² - 5 mg/cm². Since a spot diameter is expanded when coating weight exceeds upper limit, resolution falls, and when it is less than a lower limit, since a part of electron beam runs through a fluorescent screen, luminous efficiency will fall.

[0045]When the display of this invention is used as PDP, it can have composition shown in drawing 2, for example. In drawing 2, PDP20 comprises the substrate 21 and transparent substrate 22 grade, and these counter and are arranged. The septum 23 is arranged by the opposed face of the substrate 21. Between each septum 23, the address electrode 24 is formed and the fluorescent screens 25, 26, and 27 from which the luminescent color differs on this address electrode 24, respectively are formed. As it intersects perpendicularly with the address electrode 24, the display electrode 28 is arranged by the opposed face of the substrate 22, and the dielectric layer 29 and the protective film 30 are laminated one by one on it. In this PDP20, the fluorescent substance of this invention is contained in at least one of the fluorescent screens 25, 26, and 27.

[0046]The fluorescent substance of this invention is used for at least one of the fluorescent screens 25, 26, and 27 in PDP20 constituted as mentioned above. Therefore, resolution can be raised, maintaining high luminosity, since

sufficient discharge space is secured even when the interval of the septum 23 and the interval of the substrate 21 and the transparent substrate 22 are narrowed and the size of a cell is reduced.

[0047]The above-mentioned fluorescent screens 25, 26, and 27 may be formed using the method of applying other, although generally formed by screen-stencil. When forming by screen-stencil, the paste which, for example, made mixed liquor, such as polyvinyl alcohol, n-butyl alcohol, ethylene glycol, and water, distribute a fluorescent substance can be used as coating liquid.

[0048]As for the thickness of the fluorescent screen of above-mentioned PDP, it is preferred that they are 1 micrometer - 25 micrometers, and it is more preferred that they are 1 micrometer - 20 micrometers. When the thickness of a fluorescent screen exceeds upper limit, size of a cell cannot fully be reduced, but when it is less than a lower limit, since a part of electron beam runs through a fluorescent screen, luminous efficiency will fall.

[0049]Next, the case where the display of this invention is used as FED is explained. FED of this invention is a monotonous type display which has a fluorescent screen containing the above-mentioned fluorescent substance, and displays by exciting a fluorescent substance with an electron beam, and various gestalten are included.

[0050]An example of FED of this invention is shown in drawing 3. With this figure, FED31 has the structure where the substrate 32, the tabular gate 33 in which two or more holes were provided, and the transparent substrate 34 separated the predetermined interval, and were laminated. The resistance film 36 which becomes an opposed face of the substrate 32 from the cathode terminal 35, an amorphous silicon, etc. is laminated one by one, and the cold cathode 37 of conical shape is arranged on the resistance film 36 corresponding to two or more holes provided in the gate 33.

[0051]The transparent electrode 38 patterned after the opposed face of the transparent substrate 34 for every pixel is formed, and the fluorescent screens 39, 40, and 41 from which the luminescent color differs, respectively are formed on each transparent electrode 38. The adjoining transparent electrode 38 and the fluorescent screens 39, 40, and 41 are electrically insulated with the insulator layer 42.

[0052]In FED30 constituted as mentioned above, the fluorescent substance of this invention is contained in at least one of the fluorescent screens 39, 40, and 41. since [therefore,] according to the above-mentioned FED31 two or more fluorescent substance layers can be laminated and a fluorescent screen can be formed by the optimal coating weight -- sufficient luminosity -- and -- high -- a detailed display is possible.

[0053]The above-mentioned fluorescent screens 39, 40, and 41 can be formed with screen printing and a natural sedimentation method same with having used for formation of the fluorescent screen of CRT10 and PDP20, the sedimentation method using water glass, etc. As for the coating weight of this fluorescent screen, it is preferred that they are 0.5 mg/cm² - 3 mg/cm², and it is more preferred that they are 0.8 mg/cm² - 2 mg/cm². When the coating weight of a fluorescent screen exceeds upper limit, resolution falls, and when it is less than a lower limit, since a part of electron beam runs through a fluorescent screen, luminous efficiency will fall.

[0054]since the fluorescent substance of this invention which has luminosity with it is used for a fluorescent screen according to the display of this invention as explained above -- sufficient luminosity -- high -- a detailed display is possible. [above-mentioned small and particle diameter and] [high]

[0055]

[Example]Hereafter, the example of this invention is described.

(Example 1) The sample 1 was manufactured by the method shown below.

[0056]First, YF3 and EuF3 whose average particle size is 0.5 micrometer, respectively were supplied to the poly pot by the mole ratio of 1:0.1, and it

mixed by performing a ball mill for 1 hour. Next, the obtained mixture was calcinated at 900 ** under N₂ atmosphere for 1 hour, and the YF₃:Eu fluorescent substance was manufactured.

[0057] It was 0.7 micrometer when the average particle size of the YF₃:Eu fluorescent substance manufactured as mentioned above was measured with the Blaine method. Eu concentration in a fluorescent substance particle was 5 % of the weight.

[0058] (Comparative example 1) The sample 1 for comparison was manufactured by the method shown below. YF₃ and EuF₃ whose average particle size is 3 micrometers, respectively were supplied to the poly pot by the mole ratio of 1:0.1, and it mixed by performing a ball mill for 1 hour. The obtained mixture was calcinated at 1000 ** under N₂ atmosphere for 3 hours, and the YF₃:Eu fluorescent substance was manufactured.

[0059] It was 7 micrometers when the average particle size of the YF₃:Eu fluorescent substance manufactured as mentioned above was measured with the Blaine method. Eu concentration in a fluorescent substance particle was 5 % of the weight.

[0060] When luminosity was measured about the above-mentioned sample 1 and the sample 1 for comparison, in spite of having atomized the sample 1 to about 1/10 particle diameter to the sample 1 for comparison, it had luminosity [being almost equivalent (98%)].

[0061] (Example 2) The sample 2 was manufactured by the method shown below. The average particle size was 4 micrometers, and the LaOCl:Tb fluorescent substance whose Eu concentration is 5 % of the weight and which is marketed was fed into the poly pot, and it milled by performing a ball mill for about 5 hours. Thermal plasma processing of the fluorescent substance after milling was carried out as 4 MHz and 10 kW of plate electric power under Ar atmosphere, and only cyclone articles were collected.

[0062] It was 1 micrometer when the average particle size of the LaOCl:Tb fluorescent substance manufactured as mentioned above was measured with the Blaine method. Eu concentration in a fluorescent substance particle was 5 % of the weight.

[0063] (Comparative example 2) The LaOCl:Tb fluorescent substance [which is marketed] which was used in Example 2, whose average particle size is 4 micrometers, whose Eu concentration is 5 % of the weight was made into the sample 2 for comparison, and comparison with the sample 2 was performed.

[0064] When luminosity was measured about the above-mentioned sample 2 and the sample 2 for comparison, in spite of having atomized the sample 2 to about 1/4 particle diameter to the sample 2 for comparison, it had luminosity [being almost equivalent (95%)].

[0065] (Example 3) The raw material fluorescent substance was changed and the samples 3-8 shown in the following table 3 like Example 2 were manufactured. Each alloying element concentration of the samples 3-8 manufactured by doing in this way was 5 % of the weight.

[0066] ZnS:Ag and Cl fluorescent substance were manufactured as the sample 3 for comparison by the conventional calcinating method. About the samples 3-8 manufactured as mentioned above and the sample 3 for comparison, the average particle size was measured with the Blaine method, and luminosity was measured further. The result is shown in the following table 3.

[0067]

[Table 3]

表 3

	組成	相対輝度 (%)	平均粒度 (μm)
サンプル3	$\text{LaF}_3:\text{Eu}$	99	0.8
サンプル4	$\text{GdF}_3:\text{Pr}$	98	0.7
サンプル5	$\text{YF}_3:\text{Tb}$	99	0.8
サンプル6	$\text{LuF}_3:\text{Tb}$	100	0.9
サンプル7	$\text{BaF}_2:\text{Mn}$	99	0.9
サンプル8	$\text{LiGdF}_4:\text{Pr}$	100	1.0
比較用サンプル3	$\text{ZnS}:\text{Ag, Cl}$	20	1.0

[0068] In the above-mentioned table 3, the luminosity of each sample has the same presentation and is shown by the relative value over the luminosity of the fluorescent substance whose average particle size is 6 micrometers. Luminosity is falling dramatically by forming the sample 3 for comparison into a granule child so that clearly from this table, but the fall of luminosity has hardly produced the samples 3-8.

[0069] (Example 4) CRT shown in drawing 1 using the samples 1-8 and the sample 2 for comparison as a fluorescent substance which constitutes a fluorescent screen was manufactured. Coating weight is adjusted so that each CRT may serve as the same value as the case where the penetration luminosity in the accelerating voltage of 20 kV has the same presentation, and the fluorescent substance whose average particle size is 6 micrometers is used. About each CRT, the resolution (spot size) in the accelerating voltage of 20 kV and the coating weight of the fluorescent screen were measured. The result is shown in the following table 4.

[0070]

[Table 4]

表 4

使用蛍光体	組成	平均粒度 (μm)	コーティングウェイト (mg/cm^2)	スポットサイズ (mm)
サンプル1	$\text{YF}_3:\text{Eu}$	0.7	3.0	0.30
サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	1.0	2.0	0.30
サンプル3	$\text{LaF}_3:\text{Eu}$	0.8	2.8	0.28
サンプル4	$\text{GdF}_3:\text{Pr}$	0.7	2.5	0.29
サンプル5	$\text{YF}_3:\text{Tb}$	0.8	2.3	0.20
サンプル6	$\text{LuF}_3:\text{Tb}$	0.9	2.5	0.29
サンプル7	$\text{BaF}_2:\text{Mn}$	0.9	2.5	0.27
サンプル8	$\text{LiGdF}_4:\text{Pr}$	1.0	2.1	0.26
比較用サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	4.0	6.0	0.35

[0071] As shown in the above-mentioned table 4, in CRT manufactured using the samples 1-8. Since the fluorescent substance which is formed into a granule child by the fluorescent screen, and has high luminosity was used, coating weight could be reduced and, as a result, spot size was able to be reduced about 10 to 15% compared with the former.

[0072] (Example 5) PDP shown in drawing 2 was manufactured, using the samples 1-8 and the sample 2 for comparison as a fluorescent substance which constitutes a fluorescent screen. About each PDP, the thickness of luminosity and a fluorescent substance film was measured. The result is shown in the following table 5.

[0073]

[Table 5]

表 5

使用蛍光体	組成	平均粒度 (μm)	蛍光体膜厚 (μm)	相対輝度 (%)
サンプル1	YF ₃ :Eu	0.7	10	120
サンプル2	LaOCl:Tb	1.0	10	105
サンプル3	LaF ₃ :Eu	0.8	10	125
サンプル4	GdF ₃ :Pr	0.7	13	120
サンプル5	YF ₃ :Tb	0.8	9	115
サンプル6	LuF ₃ :Tb	0.9	15	109
サンプル7	BaF ₂ :Mn	0.9	14	120
サンプル8	LiGdF ₄ :Pr	1.0	15	120
比較用サンプル2	LaOCl:Tb	4.0	25	100

[0074]The luminosity of each PDP is shown in the above-mentioned table 5 by the relative value over the luminosity at the time of having the same presentation and forming a 20-micrometer-thick fluorescent screen using the fluorescent substance whose average particle size is 6 micrometers. In PDP manufactured using the samples 1-8, the fluorescent substance film could be formed by thin thickness, and still higher luminosity was able to be obtained so that clearly from this table.

[0075](Example 6) FED shown in drawing 3 was manufactured, using the samples 1-8 and the sample 2 for comparison as a fluorescent substance which constitutes a fluorescent screen. About each FED, luminosity and the coating weight of the fluorescent substance film were measured. The result is shown in the following table 6.

[0076]

[Table 6]

表 6

使用蛍光体	組成	平均粒度 (μm)	コーティングウェイト (mg/cm^2)	相対輝度 (%)
サンプル1	YF ₃ :Eu	0.7	1.0	120
サンプル2	LaOCl:Tb	1.0	1.1	115
サンプル3	LaF ₃ :Eu	0.8	1.5	125
サンプル4	GdF ₃ :Pr	0.7	1.1	110
サンプル5	YF ₃ :Tb	0.8	1.2	115
サンプル6	LuF ₃ :Tb	0.9	1.1	120
サンプル7	BaF ₂ :Mn	0.9	1.0	120
サンプル8	LiGdF ₄ :Pr	1.0	1.4	120
比較用サンプル2	LaOCl:Tb	4.0	5.0	100

[0077]The luminosity of each FED is shown in the above-mentioned table 6 by the relative value over the luminosity at the time of having the same presentation and forming a 5-micrometer-thick fluorescent screen using the fluorescent substance whose average particle size is 3 micrometers. In FED manufactured using the samples 1-8, the fluorescent substance film could be formed by the optimal coating weight, and high luminosity was able to be obtained so that clearly from this table.

[0078]

[Effect of the Invention]According to this invention, ionicity is made into not

less than 80% as explained above, Especially a presentation Empirical formula $\text{LnF}_3:\text{R}_1$, $\text{MF}_2:\text{R}_2$, By considering it as the chemical composition shown in $\text{AMF}_3:\text{R}_2$ and $\text{ALnF}_4:\text{R}_1$, or the chemical composition shown in $\text{LnOX}:\text{R}_3$, rdiff value becomes low, and even if it forms an average particle size into a granule child to the range of 0.1 micrometer thru/or 1 micrometer, the fluorescent substance in which high luminosity is maintained is provided. what the above-mentioned fluorescent substance is used for according to this invention -- sufficient luminosity -- and -- high -- the display in which a detailed display is possible is provided.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The figure showing the outline of CRT of this invention.

[Drawing 2]The figure showing the outline of PDP of this invention.

[Drawing 3]The figure showing the outline of FED of this invention.

[Drawing 4]The figure showing the outline of the luminescence mechanism of a fluorescent substance.

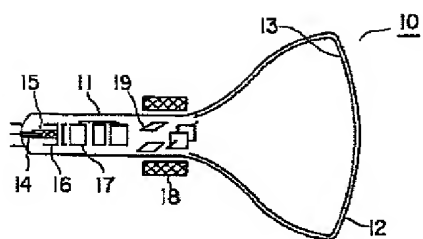
[Drawing 5]The graph which shows the relation between the average particle size of a fluorescent substance, and luminous efficiency.

[Description of Notations]

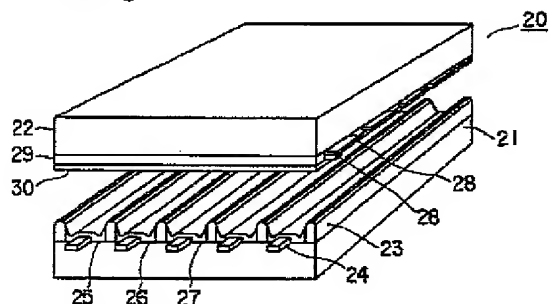
10 -- CRT
 11 -- Neck part
 12 -- Panel part
 13, 25, 26, 27, 39, 40, 41 -- Fluorescent screen
 14 -- Heater
 15 -- Cathode
 16 -- Control grid
 17 -- Main lens
 18 -- Polarization yoke
 19 -- Polarizing plate
 20 -- PDP
 21, 32 -- Substrate
 22, 34 -- Transparent substrate
 23 -- Septum
 24 -- Address electrode
 28 -- Display electrode
 29 -- Dielectric layer
 30 -- Protective film
 31 -- FED
 33 -- Gate
 35 -- Cathode terminal
 36 -- Resistance film
 37 -- Cold cathode
 38 -- Transparent electrode
 41 -- Insulator layer
 45 -- Fluorescent substance particle
 46 -- Electron beam
 51, 52, 53 -- Curve

DRAWINGS

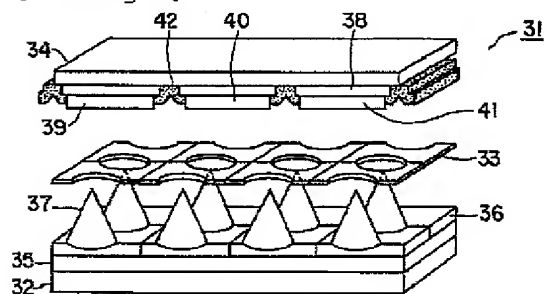
[Drawing 1]



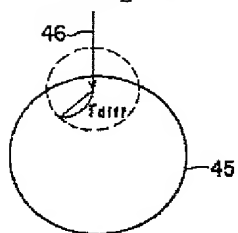
[Drawing 2]



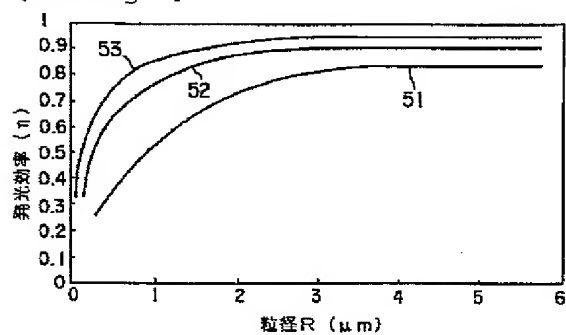
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



JP 11-043669 A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43669

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00 A
11/08		11/08 Z
11/61	C P F	11/61 C P F
11/85	C P F	11/85 C P F
11/86	C P F	11/86 C P F
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-203008

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月29日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 奥村 美和

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 松田 直寿

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 玉谷 正昭

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 粒径が小さく、かつ高い輝度を有する蛍光体、及び十分な輝度の及び高詳細な表示が可能な表示装置を提供すること。

【解決手段】 本発明の蛍光体は、 $0.1\mu\text{m}$ ないし $1\mu\text{m}$ の平均粒度を有し、電気陰性度から定義されるイオン性の平均が80%以上であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.1 μm ないし1 μm の平均粒度を有し、電気陰性度から定義されるイオン性の平均が80%以上であることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】 0.1 μm ないし1 μm の平均粒度を有し、下記組成式

$\text{LnF}_3 : \text{R}^1$ 、

$\text{MF}_2 : \text{R}^2$ 、

$\text{AMF}_3 : \text{R}^2$ 、及び

$\text{ALnF}_4 : \text{R}^1$

(式中、LnはLa、Gd、Y、及びLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、AはLi、Na、K、及びRbから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^1 はCe、Pr、Gd、Tb、Dy、及びEuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^2 はEu及びMnから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)のいずれか1つに示す化学組成を有する化合物からなることを特徴とする蛍光体。

【請求項3】 0.1 μm ないし1 μm の平均粒度を有し、

組成式 $\text{LnOX} : \text{R}^3$

(式中、LnはLa、Gd、Y、及びLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、XはF、Cl、及びBrから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^3 はCe、Pr、Gd、Tb、Dy、及びEuから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)に示す化学組成を有することを特徴とする蛍光体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光体を含む蛍光膜を具備することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光体及び表示装置に係り、特に、粒径が小さく発光効率の良好な蛍光体及びそれを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極線管表示装置、紫外線励起型平板表示装置、及び電子線励起型平板表示装置等の表示装置

(以下、それぞれ、CRT、PDP、及びFEDという)では、従来から、数 μm ～十数 μm 程度の粒径を有する蛍光体を用いられている。しかしながら、近年、高精細な表示への要求が高まりつつあり、蛍光体の小粒子化が求められている。

【0003】例えば、CRTにおいては、蛍光膜の厚さを薄くすることにより発光の面内方向への散乱が低減されて、高い解像度を得ることができることが知られている。この蛍光体膜の厚さは、蛍光体の積層数を減らすこと或いは蛍光体粒子の粒径を小さくすることにより低減することが可能であるが、蛍光体の積層数を3層未満と

した場合、電子線の一部が蛍光膜を突き抜けてしまうため効率的に蛍光体を発光させることができない。したがって、高い解像度及び高い発光効率を得るためには蛍光体の小粒子化が必要となる。

【0004】このような要求はPDPにおいても同様である。PDPにおいてはCRTにおける理由の他に、セルのサイズの縮小に伴う理由で蛍光体の小粒子化が必要とされている。すなわち、PDPには、高効率化及び高解像度化が求められており、高解像度化のためにはセルのサイズを縮小することが必要とされている。しかしながら、セルのサイズを縮小したPDPにおいて従来の蛍光体を用いた場合、セルのサイズに対して蛍光体の粒径が大きすぎるため、十分な放電空間を確保することができない。そのため、蛍光体の小粒子化が求められているのである。

【0005】また、FEDにおいても小粒子化された蛍光体が求められている。FEDは、通常、5kV以下程度の加速電圧で駆動される。このFEDの加速電圧は、数十kVにも及ぶCRTの加速電圧に比べると非常に低い値である。そのため、FEDにおける蛍光膜のコーティングウェイトの最適値は、 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度、膜厚に換算すると2 μm 程度と、CRTのそれに比べて低くなる。したがって、粒径が2 μm を超える従来の蛍光体では粒径が大きすぎるため、最適なコーティングウェイトを有する蛍光膜を形成することができない。

【0006】また、CRTに関して説明したように、蛍光体の積層数を減少させた場合、電子線が蛍光膜を突き抜けてしまうおそれがある。FEDにおいては、CRTに比べて加速電圧は低いものの、少なくとも2層の蛍光体を積層する必要がある。したがって、FEDにおいては、粒径がおよそ1 μm 以下の蛍光体が必要とされている。

【0007】以上説明したように、CRT、PDP、及びFED等の表示装置では、蛍光体の小粒子化が求められている。しかしながら、これら表示装置で用いられる蛍光体を小粒子化した場合、以下に示す問題を生ずるのである。

【0008】従来、これら表示装置では、例えば、ZnSを母体とする蛍光体や、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Tb}$ 、及び $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}$ 等の組成を有する蛍光体のように半導体性の高いもの、或いは $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ のように絶縁体性の高いものが多く用いられていた。しかしながら、これら蛍光体の多くは小粒子化した場合に発光効率が劇的に低下してしまう。

【0009】例えば、T. Yanagisawaらは、ITEJ Technical Report, Ed 754, Vol. 7, No. 30 (1983)で自己不活型ZnS蛍光体における粒径と粉体輝度との関係を開示している。その中には、自己不活型ZnS蛍光体を10kVの加速電圧で発光させた場合、粒径が2 μm

の蛍光体では、粒径が6 μ mの蛍光体の半分以下の粉体輝度しか得ることができないことが記載されている。このように、従来、CRT、PDP、及びFED等の表示装置で用いられていた蛍光体の多くは、小粒子化した場合に輝度が劇的に低下してしまうのである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、粒径が小さく、かつ高い輝度を有する蛍光体、及び十分な輝度の及び高詳細な表示が可能な表示装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、0.1 μ mないし1 μ mの平均粒度を有し、電気陰性度から定義されるイオン性の平均が80%以上であることを特徴とする蛍光体を提供する。また、本発明は、0.1 μ mないし1 μ mの平均粒度を有し、下記組成式 $LnF_3 : R^1$ 、 $MF_2 : R^2$ 、 $AMF_3 : R^2$ 、及び $ALnF_4 : R^1$ （式中、LnはLa、Gd、Y、及びLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、AはLi、Na、K、及びRbから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^1 はCe、Pr、Gd、Tb、Dy、及びEuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^2 はEu及びMnから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。）のいずれか1つに示す化学組成を有する弗化物からなることを特徴とする蛍光体を提供する。

【0012】さらに、本発明は、0.1 μ mないし1 μ mの平均粒度を有し、組成式 $LnOX : R^3$ （式中、LnはLa、Gd、Y、及びLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、XはF、Cl、及びBrから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^3 はCe、Pr、Gd、Tb、Dy、及びEuから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。）に示す化学組成を有することを特徴とする蛍光体を提供する。また、本発明は、上記蛍光体を含む蛍光膜を具備することを特徴とする表示装置を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてより詳細に説明する。本発明の第1の実施形態に係る蛍光体は、イオン性が80%以上であるものである。具体的には、組成式 $LnF_3 : R^1$ 、 $MF_2 : R^2$ 、 $AMF_3 : R^2$ 、及び $ALnF_4 : R^1$ のいずれかに示す化学組成を有する弗化物蛍光体である。これら組成式において、LnはLa、Gd、Y、及びLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、AはLi、Na、K、及びRbから選ばれる少なくとも1種の元素を示している。Ln、M、及びAは、それぞれ単独の元素であってもよく、複数種の元素を含んでもよい。

【0014】また、上記組成式において、 R^1 はCe、Pr、Gd、Tb、Dy、及びEuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^2 はEu及びMnから選ばれる少なくとも1種の元素を示している。 R^1 及び R^2 は、それぞれ単独の元素であってもよく、複数種の元素を含んでもよい。また、通常、 R^1 及び R^2 は、それぞれ蛍光体粒子中に0.01重量%～10重量%含まれることが好ましい。0.01重量%未満の場合、発光中心の濃度が不十分であるため十分な輝度を得ることができず、10重量%を超える場合も、濃度消光が生じるため十分な輝度を得ることができない。

【0015】この弗化物蛍光体において、これら元素の組み合わせに特に制限はないが、LnとしてGd及びYを用い、MとしてCa及びBaを用い、AとしてLi及びNaを用いることが好ましい。また、 R^1 としてEu、Tb、Prを用いることが好ましく、 R^2 としてMnを用いることが好ましい。これら元素を用いた場合、粒径をより小さくした場合でも比較的高い輝度を得ることができる。また、この弗化物蛍光体の組成を、組成式 $YF_3 : Eu$ 、 $BaF_2 : Mn$ 、 $LiGdF_4 : Eu$ 、及び $LiBaF_3 : Mn$ 等に示す化学組成とすることにより、粒径をより小さくした場合でも高い輝度を得ることができる。

【0016】上記弗化物蛍光体の平均粒度は、0.1 μ mないし1 μ mである。この値は、0.3 μ mないし0.7 μ mであることがより好ましい。平均粒度がこの範囲内にある場合に、高い発光効率を保ちつつ、緻密な蛍光膜を形成することができる。

【0017】次に、本発明の第2の実施形態に係る蛍光体について説明する。本発明の第2の実施形態に係る蛍光体は、組成式 $LnOX : R^3$ に示す化学組成を有する蛍光体である。この組成式において、LnはLa、Gd、Y、及びLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、XはF、Cl、及びBrから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 R^3 はCe、Pr、Gd、Tb、Dy、及びEuから選ばれる少なくとも1種の元素を示している。Ln、X、及び R^3 は、それぞれ単独の元素であってもよく、複数種の元素を含んでもよい。

【0018】 R^3 は、通常、蛍光体粒子中に0.01重量%～10重量%含まれることが好ましい。0.01重量%未満の場合、発光中心の濃度が不十分であるため十分な輝度を得ることができず、10重量%を超える場合も、濃度消光が生じるため十分な輝度を得ることができない。

【0019】この本発明の第2の実施形態に係る蛍光体において、これら元素の組み合わせに特に制限はないが、LnとしてLa及びGdを用い、XとしてClを用い、 R^3 としてTb、Eu、及びPrを用いることが好ましい。これら元素を用いた場合、粒径をより小さくした場合でも比較的高い輝度を得ることができる。また、この

弗化物蛍光体の組成を、組成式 LaOC1:Tb 及び LaOBr:Tb 等に示す化学組成とすることにより、粒径をより小さくした場合でも高い輝度を得ることができる。

【0020】上記第2の実施形態に係る蛍光体の平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ ないし $1\mu\text{m}$ である。この値は、 $0.3\mu\text{m}$ ないし $0.7\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径がこの範囲にある場合に、高い発光効率を保ちつつ、緻密な蛍光膜を形成することができる。なお、以上説明した粒径は、全てブレン法によるものである。

【0021】以下、本発明の原理について説明する。蛍光体の粒径と輝度との関係は、前述のT. Yanagisawaらの開示の他に、T. WelkerらがExtended Abstract of ECS Meeting, No. 652(1991)で、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体は粒径 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲では粒径を小さくするほど輝度が低下することを開示している程度であって、その小粒子化による輝度低下の要因は分かっていた。

【0022】本発明者らは、以下に示すモデルを構築して発光効率を概算し、粒径を様々に変えて発光効率の実測値との比較を行ったところ、小粒子化されても高い輝度が維持される蛍光体に共通する物性を見出した。

【0023】図4に、蛍光体の発光メカニズムの概略を示す。図4に示す蛍光体粒子45は粒径 R を有している。この蛍光体粒子45に、励起光として、例えば侵入深さ x の電子線46を照射すると、蛍光体粒子45の表面から深さ x の位置で $e-h$ ペアが形成される。この $e-h$ ペアが、蛍光体粒子45内を移動して発光中心であるEu、Pr、及びTb等のドーパントイオンに到達し、発光中心の電子遷移を生じさせることにより発光が生じるのである。

【0024】ここで、 $e-h$ ペアがドーパントイオンまで到達する距離、すなわち $e-h$ ペア拡散距離を r_{diff} とし、 $e-h$ ペアが全方位に同心円状に広がるすると、発光輝度は半径 r_{diff} の球と蛍光体粒子45とが重なる領域の体積に比例する。したがって、一方向から蛍光体粒子45全体に電子線46を照射した場合の輝度は、上記重なる領域の体積を、蛍光体粒子45の被照射面全体について積分した値(V_1 とする)に比例する。

【0025】このとき、蛍光体粒子45の電子線46の照射方向に垂直な端部では、厚さが侵入深さ x よりも薄いため、電子線46が突き抜けてしまう。しかしながら、通常、蛍光膜は複数の蛍光体層が積層されているため、このように突き抜けた電子線46は下層の蛍光体に侵入し、その蛍光体を発光させる。したがって、上述の積分値から蛍光体粒子45の端部の寄与を除く必要はない。

【0026】次に、無限大の大きさを有するバルク蛍光体粒子を想定し、この蛍光体粒子に径 R の電子線を照射

した場合について同様の積分を行う。このようにして得られたバルク蛍光体粒子についての積分値を V_2 とし、 V_1 を V_2 で割ることにより、蛍光体粒子45の発光効率 η を得ることができる。

【0027】上述のモデルをもとに、蛍光体粒子の粒径と発光効率との関係を計算した。その結果を、図5にグラフにして示す。このグラフにおいて、横軸は粒径 R (μm)を示し、縦軸は発光効率 η を示している。また、曲線51、52、及び53は、それぞれZnS系の蛍光体($r_{\text{diff}}=0.5\mu\text{m}$)、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{S}$ 系の蛍光体($r_{\text{diff}}=0.2\mu\text{m}$)、及び Y_2O_3 系の蛍光体($r_{\text{diff}}=0.1\mu\text{m}$)についてのデータを示している。

【0028】このモデルの妥当性を調べるために、これら蛍光体について粒径と発光効率とを測定して、モデルから得られた計算値との比較を行ったところ、非常に良く一致していることが確認された。したがって、このグラフから明らかなように、蛍光体粒子を小粒子化した場合、 r_{diff} が小さい蛍光体において高い発光効率を得られるのである。

【0029】また、上述の $e-h$ ペア拡散距離 r_{diff} は、イオン性と非常に高い相関性を有していることが判明した。ここで、元素Aと元素Bとで構成される化合物のイオン性は、例えばポーリングの定義によると、Aの電気陰性度を χ_A 、Bの電気陰性度を χ_B とした場合、下記式

$$\text{イオン性} = 1 - \exp \{ - (\chi_A - \chi_B)^2 / 4 \}$$

であらわされる。本発明者らは、従来の様々な蛍光体についてイオン性を調べた。下記表1にその結果を示す。

【0030】

【表1】

表 1

蛍光体の組成	イオン性(%)
ZnS系	18
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	73
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{S}:\text{Eu}$	54
$\text{BaFCl}:\text{Eu}$	79

【0031】なお、上記表1で、3種以上の元素からなる蛍光体のイオン性は、それぞれの結合のイオン性の平均値である。これら蛍光体について粒径と輝度との関係を調べたところ、70%以上のイオン性を有する蛍光体は小粒子化されても高い輝度が維持されることが明らかになった。すなわち、イオン性が70%以上となるように蛍光体を構成する元素を選択することにより、小粒子化されても高い輝度が維持される蛍光体を設計することが可能となるのである。上述の知見をもとに、イオン性が70%以上となるように、下記表2に示す蛍光体を設計し、粒径と輝度との関係について調べた。

【0032】

【表2】

表 2

蛍光体の組成	イオン性(%)
YF ₃ :Pr	86
CaF ₂ :Eu	89
LiMgF ₃ :Mn	88
LiGdF ₄ :Pr	88
LaOCl:Tb	70

【0033】その結果、全ての蛍光体が小粒子化されても高い輝度が維持され、特にイオン性が80%以上の蛍光体では、粒径が0.5 μ mの場合においても粒径が6 μ mの場合の80%以上の値が得られた。したがって、蛍光体を小粒子化した場合、イオン性が70%以上である場合に高い輝度維持率が得られ、80%以上である場合により高い輝度維持率が得られるのである。

【0034】以上説明した本発明の第1及び第2の実施形態に係る蛍光体は焼成法または高周波熱プラズマ法等により製造される。焼成法を用いた製造においては、まず、原料化合物をボールミル等により機械的に混合し、それぞれが均一に分散した混合物を形成する。次に、この混合物をつばに投入し、電気炉等により、N₂、H₂/N₂、H₂/Ar、及び大気等の雰囲気下、900℃～1200℃程度の温度で30分～3時間程度焼成することにより製造する。或いは、上述の混合物を形成する代わりに、原料となる共沈を形成し、これを900℃～1000℃程度の温度で10分～1時間程度焼成することにより製造することもできる。

【0035】上述の焼成法で製造した場合、得られる粒子は多面体状等の不定形である。それに対し、本発明の蛍光体を高周波熱プラズマ法により製造した場合、得られる粒子は球状になる。このような球状の蛍光体を用いると、充填密度の高い蛍光膜を形成することが可能となる。以下に、高周波熱プラズマ法について説明する。

【0036】高周波熱プラズマ法においては、原料として、従来の焼成法等により製造された蛍光体がいられる。この原料蛍光体粉末を高周波熱プラズマ中で溶融処理し、これを急冷することにより球状の蛍光体が製造される。このとき、4MHz～30MHz、プレートへの入力電力5kW～20kWの範囲内で高周波熱プラズマのパワーを制御することにより、真球状の蛍光体を得ることができる。

【0037】上述の原料蛍光体に、1次粒子の粒径が3 μ m～5 μ mのものを用いることができる。このような原料蛍光体を用いた場合、熱プラズマ処理後の蛍光体粒子の粒径は処理前に比べて縮小される必要がある。したがって、熱プラズマにより原料蛍光体の一部を溶融・蒸発させて粒径を縮小し、小粒子化された蛍光体のみをフィルター部で回収することが望ましい。

【0038】また、原料蛍光体として、1次粒子の粒径が3 μ m～5 μ mの蛍光体を、予めポリポット等に投入し、ボールミル等により5～30時間ミリングしたものをを用いることができる。このような原料蛍光体を用いて熱プラズマ処理した場合、処理後の蛍光体は殆ど全て小粒子化されているので、フィルター部だけでなくサイクロン部でも回収することができる。

【0039】また、このようにして製造される球状の蛍光体は、長径と短径との比が1ないし1.5の範囲にあることが好ましく、1ないし1.2の範囲にあることがより好ましい。長径と短径との比が上記範囲内にある場合に、充填密度の高い蛍光膜を形成することができる。

【0040】次に、本発明の表示装置について説明する。本発明の表示装置は、上記蛍光体を蛍光膜中に含有するCRT、PDP、及びFED等の表示装置である。ここで、上記蛍光体を蛍光膜中に含有するとは、蛍光体膜中に上記蛍光体を少なくとも一成分として含有することであって、上記蛍光体以外の従来の蛍光体を含有するものであってもよい。また、蛍光膜が複数の色領域で構成される場合、本発明の蛍光体がそれら色領域のいずれか1つに含有され、他の色領域が従来の蛍光体で構成されるものであってもよい。

【0041】しかしながら、本発明の蛍光体は、全ての色領域に用いられることが好ましい。また、本発明の蛍光体は、蛍光体膜中に10重量%以上含有されることが好ましく、50重量%以上含有されることがより好ましい。本発明の蛍光体が上記範囲にある場合、解像度や発光効率を良好に高めることができる。

【0042】以下、本発明のCRTについて説明する。図1は、本発明のCRTを示す概略図である。この図において、CRT10は、ガラスからなるネック部11及びパネル部12等で構成されており、本発明の蛍光体は、パネル部12の内壁に設けられた蛍光膜13に用いられている。このCRT10における表示は、ネック部11の一端に設けられたヒータ14、カソード15、及びコントロールグリッド16により電子線を放出し、電子線を主レンズ17を通過させ、偏光ヨーク18及び偏光板19により偏光させて、蛍光膜13に照射することにより行われる。

【0043】以上のようにして構成されるCRT10においては、本発明の蛍光体がいわれているため、蛍光膜が薄くかつ緻密に形成される。したがって、上記CRT10によると、高い解像度及び高い発光効率を同時に得ることができる。

【0044】上述のCRT10を構成する部材は、蛍光体を除いて、一般的なCRTで用いられる部材を用いることができる。また、蛍光膜13は、自然沈降法や水ガラスを用いた沈降法、或いは光硬化性樹脂を含む蛍光体スラリーのパネルへのスピンコートによる方法等を用いて形成する。この蛍光膜13のコーティングウェイト

は、 $1\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。コーティングウェイトが上限値を超える場合、スポット径が拡大してしまうため解像度が低下し、下限値未満の場合、蛍光膜を電子線の一部が突き抜けてしまうため発光効率が低下してしまう。

【0045】本発明の表示装置がPDPとして用いられる場合、例えば、図2に示す構成とすることができる。図2において、PDP20は、基板21及び透明基板22等で構成され、これら是对向して配置されている。基板21の対向面には、隔壁23が配列されている。それぞれの隔壁23の間には、アドレス電極24が設けられ、このアドレス電極24の上に、それぞれ発光色の異なる蛍光膜25、26、27が形成されている。基板22の対向面には、アドレス電極24と直交するようにして表示電極28が配列され、その上に誘電体層29及び保護膜30が順次積層されている。このPDP20において、本発明の蛍光体は蛍光膜25、26、27の少なくとも1つに含有されている。

【0046】以上のようにして構成されるPDP20においては、蛍光膜25、26、27の少なくとも1つに本発明の蛍光体を用いられている。したがって、隔壁23の間隔や基板21と透明基板22との間隔を狭めてセルのサイズを縮小した場合でも、十分な放電空間が確保されるため、高い輝度を保ちつつ、解像度を高めることができる。

【0047】上述の蛍光膜25、26、27は、一般的にはスクリーン印刷により形成されるが、その他の塗布法を用いて形成してもよい。スクリーン印刷により形成する場合、塗布液として、例えばポリビニルアルコール、 n -ブチルアルコール、エチレングリコール、及び水等の混合液に蛍光体を分散させたペーストを用いることができる。

【0048】上述のPDPの蛍光膜の膜厚は、 $1\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であることがより好ましい。蛍光膜の膜厚が上限値を超える場合、セルのサイズを十分に縮小することができず、下限値未満の場合、蛍光膜を電子線の一部が突き抜けてしまうため発光効率が低下してしまう。

【0049】次に、本発明の表示装置がFEDとして用いられた場合について説明する。本発明のFEDとは、上記蛍光体を含む蛍光膜を有し、電子線により蛍光体を励起して表示を行う平板型の表示装置であって、様々な形態を含んでいる。

【0050】図3に、本発明のFEDの一例を示す。この図で、FED31は、基板32、複数の孔が設けられた板状のゲート33、及び透明基板34が所定の間隔を隔てて積層された構造を有している。基板32の対向面には、カソード電極35及びアモルファスSi等からなる抵抗膜36が順次積層され、抵抗膜36上には、ゲート33に設けられた複数の孔に対応して、円錐状の冷陰

極37が配列されている。

【0051】透明基板34の対向面には、画素毎にパターンニングされた透明電極38が設けられ、各透明電極38上には、それぞれ発光色の異なる蛍光膜39、40、41が形成されている。なお、隣接する透明電極38及び蛍光膜39、40、41は、絶縁膜42により電氣的に絶縁されている。

【0052】以上のようにして構成されるFED30において、本発明の蛍光体は、蛍光膜39、40、41の少なくとも1つに含有されている。したがって、上記FED31によると、蛍光膜を複数の蛍光体層を積層して、及び最適なコーティングウェイトで形成することができるため、十分な輝度の及び高詳細な表示が可能である。

【0053】上述の蛍光膜39、40、41は、CRT10及びPDP20の蛍光膜の形成に用いたのと同様の、スクリーン印刷法、自然沈降法、及び水ガラスを用いた沈降法等により形成することができる。この蛍光膜のコーティングウェイトは、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 3\text{mg}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 2\text{mg}/\text{cm}^2$ であることがより好ましい。蛍光膜のコーティングウェイトが上限値を超える場合、解像度が低下し、下限値未満の場合、蛍光膜を電子線の一部が突き抜けてしまうため発光効率が低下してしまう。

【0054】以上説明したように本発明の表示装置によると、蛍光膜に、上述の粒径が小さくかつ高い輝度を有する本発明の蛍光体を用いられているため、十分な輝度で高詳細な表示が可能である。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例1) 以下に示す方法により、サンプル1を製造した。

【0056】まず、それぞれ平均粒度が $0.5\mu\text{m}$ の YF_3 及び EuF_3 を、1:0.1のモル比でポリボットに投入し、1時間ボールミルを行うことにより混合した。次に、得られた混合物を、 N_2 雰囲気下、 900°C で1時間焼成し、 YF_3 : Eu 蛍光体を製造した。

【0057】以上のようにして製造した YF_3 : Eu 蛍光体の平均粒度を、ブレーン法により測定したところ、 $0.7\mu\text{m}$ であった。また、蛍光体粒子中のEu濃度は5重量%であった。

【0058】(比較例1) 以下に示す方法により、比較用サンプル1を製造した。それぞれ平均粒度が $3\mu\text{m}$ の YF_3 及び EuF_3 を、1:0.1のモル比でポリボットに投入し、1時間ボールミルを行うことにより混合した。得られた混合物を、 N_2 雰囲気下、 1000°C で3時間焼成し、 YF_3 : Eu 蛍光体を製造した。

【0059】以上のようにして製造した YF_3 : Eu 蛍光体の平均粒度を、ブレーン法により測定したところ、 $7\mu\text{m}$ であった。また、蛍光体粒子中のEu濃度は5重

量%であった。

【0060】上記サンプル1及び比較用サンプル1について輝度を測定したところ、サンプル1は比較用サンプル1に対して1/10程度の粒径まで微粒子化されているのにも関わらず、ほぼ同等(98%)の輝度を有していた。

【0061】(実施例2)以下に示す方法により、サンプル2を製造した。平均粒度が4 μ mであり、Eu濃度が5重量%の市販されているLaOC1:Tb蛍光体をポリボットに投入し、約5時間ボールミルを行うことによりミリングした。ミリング後の蛍光体を、Ar雰囲気下、4MHz、プレート電力10kWとして熱プラズマ処理し、サイクロン品のみを回収した。

【0062】以上のようにして製造したLaOC1:Tb蛍光体の平均粒度を、ブレーン法により測定したところ、1 μ mであった。また、蛍光体粒子中のEu濃度は5重量%であった。

【0063】(比較例2)実施例2で用いた、平均粒度が4 μ mであり、Eu濃度が5重量%の市販されている

表

LaOC1:Tb蛍光体を比較用サンプル2とし、サンプル2との比較を行った。

【0064】上記サンプル2及び比較用サンプル2について輝度を測定したところ、サンプル2は比較用サンプル2に対して1/4程度の粒径まで微粒子化されているのにも関わらず、ほぼ同等(95%)の輝度を有していた。

【0065】(実施例3)原料蛍光体を変えて、実施例2と同様にして下記表3に示すサンプル3~8を製造した。なお、このようにして製造されたサンプル3~8の添加元素濃度はいずれも5重量%であった。

【0066】また、従来の焼成法により、比較用サンプル3として、ZnS:Ag,Cl蛍光体を製造した。以上のようにして製造したサンプル3~8、及び比較用サンプル3について、ブレーン法により平均粒度を測定し、さらに輝度を測定した。下記表3にその結果を示す。

【0067】

【表3】

3

	組成	相対輝度 (%)	平均粒度 (μ m)
サンプル3	LaF ₃ :Eu	99	0.8
サンプル4	GdF ₃ :Pr	98	0.7
サンプル5	YF ₃ :Tb	99	0.8
サンプル6	LuF ₃ :Tb	100	0.9
サンプル7	BaF ₂ :Mn	99	0.9
サンプル8	LiGdF ₄ :Pr	100	1.0
比較用サンプル3	ZnS:Ag, Cl	20	1.0

【0068】なお、上記表3において、それぞれのサンプルの輝度は、同じ組成を有し平均粒度が6 μ mの蛍光体の輝度に対する相対値で示されている。この表から明らかなように、比較用サンプル3は、小粒子化されることにより劇的に輝度が低下しているが、サンプル3~8は、輝度の低下が殆ど生じていない。

【0069】(実施例4)蛍光膜を構成する蛍光体としてサンプル1~8及び比較用サンプル2を用いて図1に示すCRTを製造した。なお、それぞれのCRTは、加

速電圧20kVでの透過輝度が、同じ組成を有し平均粒度が6 μ mの蛍光体を用いた場合と同じ値となるように、コーティングウェイトが調節されている。それぞれのCRTについて、加速電圧20kVでの分解能(スポットサイズ)及び蛍光膜のコーティングウェイトを測定した。その結果を下記表4に示す。

【0070】

【表4】

表 4

使用蛍光体	組成	平均粒度 (μm)	コーティングウェイト (mg/cm^2)	スポットサイズ (mm)
サンプル1	$\text{YF}_3:\text{Eu}$	0.7	3.0	0.30
サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	1.0	2.0	0.30
サンプル3	$\text{LaF}_3:\text{Eu}$	0.8	2.8	0.28
サンプル4	$\text{GdF}_3:\text{Pr}$	0.7	2.5	0.29
サンプル5	$\text{YF}_3:\text{Tb}$	0.8	2.3	0.20
サンプル6	$\text{LuF}_3:\text{Tb}$	0.9	2.5	0.29
サンプル7	$\text{BaF}_2:\text{Mn}$	0.9	2.5	0.27
サンプル8	$\text{LiGdF}_4:\text{Pr}$	1.0	2.1	0.26
比較用サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	4.0	6.0	0.35

【0071】上記表4に示すように、サンプル1～8を用いて製造したCRTでは、蛍光膜に小粒子化されかつ高い輝度を有する蛍光体が用いられているため、コーティングウェイトを低減することができ、その結果、スポットサイズを従来に比べて10～15%程度も縮小することができた。

【0072】(実施例5) 蛍光膜を構成する蛍光体とし

てサンプル1～8及び比較用サンプル2を用いて、図2に示すPDPを製造した。それぞれのPDPについて、輝度及び蛍光体膜の膜厚を測定した。その結果を下記表5に示す。

【0073】

【表5】

表 5

使用蛍光体	組成	平均粒度 (μm)	蛍光体膜厚 (μm)	相対輝度 (%)
サンプル1	$\text{YF}_3:\text{Eu}$	0.7	10	120
サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	1.0	10	105
サンプル3	$\text{LaF}_3:\text{Eu}$	0.8	10	125
サンプル4	$\text{GdF}_3:\text{Pr}$	0.7	13	120
サンプル5	$\text{YF}_3:\text{Tb}$	0.8	9	115
サンプル6	$\text{LuF}_3:\text{Tb}$	0.9	15	109
サンプル7	$\text{BaF}_2:\text{Mn}$	0.9	14	120
サンプル8	$\text{LiGdF}_4:\text{Pr}$	1.0	15	120
比較用サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	4.0	25	100

【0074】なお、上記表5において、それぞれのPDPの輝度は、同じ組成を有し平均粒度が $6\mu\text{m}$ の蛍光体を用い、厚さ $20\mu\text{m}$ の蛍光膜を形成した場合の輝度に対する相対値で示されている。この表から明らかなように、サンプル1～8を用いて製造したPDPでは、蛍光体膜を薄い膜厚で形成することができ、さらに、高い輝度を得ることができた。

【0075】(実施例6) 蛍光膜を構成する蛍光体としてサンプル1～8及び比較用サンプル2を用いて、図3に示すFEDを製造した。それぞれのFEDについて、輝度及び蛍光体膜のコーティングウェイトを測定した。その結果を下記表6に示す。

【0076】

【表6】

表 6

使用蛍光体	組成	平均粒度 (μm)	コーティングウェイト (mg/cm^2)	相対輝度 (%)
サンプル1	$\text{YF}_3:\text{Eu}$	0.7	1.0	120
サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	1.0	1.1	115
サンプル3	$\text{LaF}_3:\text{Eu}$	0.8	1.5	125
サンプル4	$\text{GdF}_3:\text{Pr}$	0.7	1.1	110
サンプル5	$\text{YF}_3:\text{Tb}$	0.8	1.2	115
サンプル6	$\text{LuF}_3:\text{Tb}$	0.9	1.1	120
サンプル7	$\text{BaF}_2:\text{Mn}$	0.9	1.0	120
サンプル8	$\text{LiGdF}_4:\text{Pr}$	1.0	1.4	120
比較用サンプル2	$\text{LaOCl}:\text{Tb}$	4.0	5.0	100

【0077】なお、上記表6において、それぞれのFEDの輝度は、同じ組成を有し平均粒度が $3\mu\text{m}$ の蛍光体を用い、厚さ $5\mu\text{m}$ の蛍光膜を形成した場合の輝度に対する相対値で示されている。この表から明らかなように、サンプル1～8を用いて製造したFEDでは、蛍光体膜を最適なコーティングウェイトで形成することができ、高い輝度を得ることができた。

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、イオン性を80%以上とすること、特に組成を組成式 $\text{LnF}_3:\text{R}^1$ 、 $\text{MF}_2:\text{R}^2$ 、 $\text{AMF}_3:\text{R}^2$ 、 $\text{ALnF}_4:\text{R}^1$ に示す化学組成、或いは $\text{LnOX}:\text{R}^3$ に示す化学組成とすることにより、 r_{diff} 値が低くなり、平均粒度を $0.1\mu\text{m}$ ないし $1\mu\text{m}$ の範囲まで小粒子化しても高い輝度が維持される蛍光体が提供される。また、本発明によると、上記蛍光体を用いることにより、十分な輝度の及び高詳細な表示が可能な表示装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のCRTの概略を示す図。

【図2】本発明のPDPの概略を示す図。

【図3】本発明のFEDの概略を示す図。

【図4】蛍光体の発光メカニズムの概略を示す図。

【図5】蛍光体の平均粒度と発光効率との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

10…CRT

11…ネック部

12…パネル部

13、25、26、27、39、40、41…蛍光膜

14…ヒータ

15…カソード

16…コントロールグリッド

17…主レンズ

18…偏光ヨーク

19…偏光板

20…PDP

21、32…基板

22、34…透明基板

23…隔壁

24…アドレス電極

28…表示電極

29…誘電体層

30…保護膜

31…FED

33…ゲート

35…カソード電極

36…抵抗膜

37…冷陰極

38…透明電極

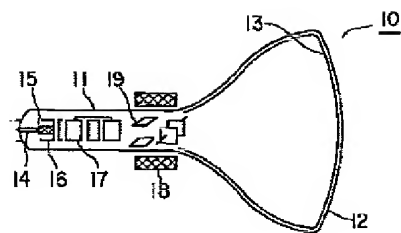
41…絶縁膜

45…蛍光体粒子

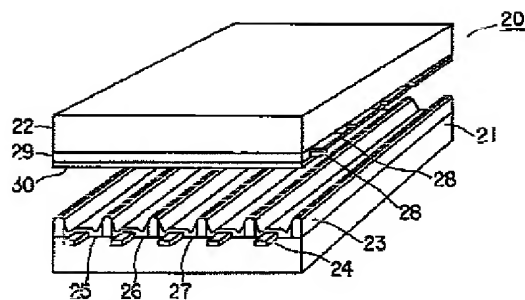
46…電子線

51、52、53…曲線

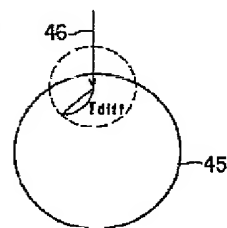
【図1】



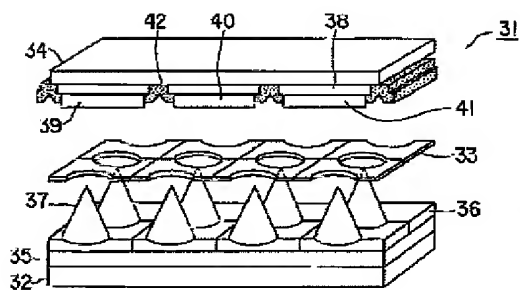
【図2】



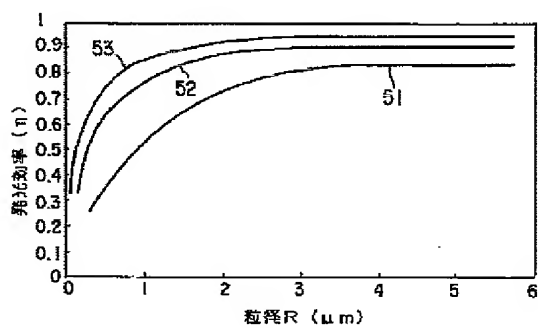
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 アルベサル・恵子
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内